

⑫特許公報(B2)

昭56-38526

⑬Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和56年(1981)9月7日

C 01 B 33/18

6765-4G

発明の数 1

4,108,964
(全4頁)

1

2

⑮二酸化ケイ素の製造法

⑯特 願 昭52-40483

⑰出 願 昭52(1977)4月11日

公 開 昭52-148500

⑱昭52(1977)12月9日

優先権主張 ⑲1976年5月11日 ⑳西ドイツ(D
E) ㉑P 2620737.4

㉒発 明 者 ギュンター・クラテル

ドイツ連邦共和国デュラツハーベ
ツケン・アンペンブリツクシュト
ラーセ 10㉓発 明 者 エルンスト・ミュールホフアー
ドイツ連邦共和国デュラツハ・ヘ
ーエンヴェーク 51㉔発 明 者 フランツ・シュライナー
ドイツ連邦共和国ザルツブルグ・
アルゴイシュトラーセ 16㉕出 願 人 ワツカー・ヘミー・ゲゼルシャフ
ト・ミット・ベシユレンクテル・
ハフツング
ドイツ連邦共和国ミュンヘン22プ
リンツレーゲンテンシュトラーセ
22

㉖代 理 人 弁理士 萩野平

外1名 25

㉗引用文献

特 公 昭31-6307(JP, B1)

㉘特許請求の範囲

1 ガス状オルガノシランおよび場合によつては 30
ガス状オルガノシラン以外の水を生成しながら燃
焼するガスを炎中で酸素含有ガスと反応させるこ
とによる高分散性二酸化ケイ素の製造法において、
液状オルガノシランを一定状態に保つた蒸発装置
中で、オルガノシランの蒸気圧 0.2~1.2 kg/cm² 35
(ゲージ)、望ましくは 0.4~0.9 kg/cm² (ゲ
ージ)において、かつオルガノシランをその都度の

オルガノシランの沸点以上最高 45℃、望ましく
は 20~35℃の温度において蒸発させ、蒸気の
温度を他のガスと混合するまで保持し、混合によ
つて生ずる混合ガスを円錐状入口を通して燃焼室
5 に供給し、該入口を中心に向つて圍繞している環
状掃気ノズルを通して酸素含有ガスを導入し、か
つ該燃焼室を間接強制冷却によつて冷却すること
を特徴とする二酸化ケイ素の製造法。

発明の詳細な説明

10 ガス状ケイ素化合物および場合によつては他の
水を形成しながら燃焼するガスを炎中で酸素と反
応させることによつて二酸化ケイ素を製造するこ
とは公知である(例えば、ドイツ特許第900339
号明細書参照)。この場合、出発物質として四塩
15 化ケイ素を用いると、望ましい結果が得られる。
しかしながら、オルガノシランを出発物質として
用いることもしばしば有利である。しかしながら、
今までは、黒ずんだ、炭素によつて汚染された生
成物のみが得られていた。

それ故、本発明の課題は、ガス状オルガノシラ
ンおよび場合によつては、ガス状オルガノシラン
以外の、水を生成しながら燃焼するガスを炎中で
酸素含有ガスと反応させることによる二酸化ケイ
素製造法において、液状オルガノシランを一定状
態に保つた蒸発装置中でオルガノシランの蒸気圧
0.2~1.2 kg/cm² (ゲージ)特に 0.4~0.9 kg/
cm² (ゲージ)および最高 45℃までの温度、特に
20~35℃の温度において、オルガノシランを
オルガノシランのその都度の沸点以上で蒸発させ、
蒸気の温度を他のガスと混合するまで保持し、混
合によつて生ずる混合ガスを円錐状入口を通して
燃焼室に供給し、該円錐状入口を中心に向つて圍
繞している環状掃気ノズルを通して酸素含有ガス
を導入し、かつ燃焼室を間接強制冷却によつて冷
却することを特徴とする二酸化ケイ素の製造法で
ある。

本発明によつて製造された二酸化ケイ素は今ま

3

で公知の方法によつてガス状オルガノシランから製造された二酸化ケイ素に比べて、非常に高い化学的純度を示し、炭素含有不純物を含まないことが画期的に示された。

本発明による方法においては、オルガノシランとしては、今までの公知の方法においてもガス状オルガノシランおよびオルガノシラン以外の他の水を発生しながら燃焼するガスと酸素との炎の中での反応による二酸化ケイ素の製造にオルガノシランとして用いられ得た全てのオルガノシランを用いることができる。特に、ケイ素又はケイ素の合金と塩化メチルとの反応によつて得られるオルガノシランおよびテトラメチルシランがこれに該当する。ケイ素又はその合金と塩化メチルとの反応によつて得られるオルガノシランの例としては、15 メチルトリクロルシラン、メチルジクロルシラン、ジメチルジクロルシランおよびトリメチルクロルシランならびに対称形—ジメチルジクロルジシランが挙げられる。特に入手されやすいために、もしくは他のものが収益の点で用いられないので、特に望ましいものはメチルトリクロルシランである。種々のオルガノシランの混合物も用いられることができる。

オルガノシランの蒸気圧は $0.2 \sim 1.2 \text{ kg/cm}^2$ (ゲージ)、特に望ましいのは $0.4 \sim 0.9 \text{ kg/cm}^2$ (ゲージ) である。また蒸気の温度はオルガノシランのその部度の沸点以上 (760 mm Hg) で最高 45°C 、好ましくは $20 \sim 35^\circ\text{C}$ である。この蒸気圧および温度条件はオルガノシランを円滑かつ定常的に蒸発させ、そしてオルガノシランの熱分解反応を正確に制御し炭素の遊離を防止するために必須のものである。オルガノシランのこの温度は、シランが他の、水を生成しながら分離するガスと混合するまで保持される。このためには、ガス状オルガノシランを導入する蒸発装置と炎を生ずるバーナーとの間の管路を少くとも部分的に断熱材によつて熱の輻射から保護する、又は該管路の内容物を被覆によつて所望の温度に維持することが合目的である。ここの被覆内の伝熱媒体としては例えば、 $95 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度を有する熱水又は 1.5 kg/cm^2 (ゲージ) までの水蒸気を用いることができる。液状オルガノシランがガス状オルガノシランに変化する蒸発装置の熱伝達面の加熱は同様に熱水又は水蒸気によつて行うことができ

4

る。

ガス状オルガノシラン以外の他の、水を発生しながら燃焼するガスとしては、本発明の方法においては、今まで公知の方法においてガス状ケイ素化合物と酸素との反応による二酸化ケイ素の製造に用いられ得た、ガス状オルガノシラン以外の、水を生成して燃焼する全てのガスを用いることができる。例えば、水素、水性ガス、石炭ガス、メタン、プロパンおよびガス状メタノールがこれに該当する。この水を発生しながら燃焼するガスを、1 つには全ての $\text{Si}-\text{C}$ 結合の加水分解を行い得るように、特に反応炎中で 1100°C の高温が得られるように、オルガノシランに供給しなければならない。

酸素含有ガスとしては、純粋な状態および、少くとも 15 容量% までの酸素を含有する酸素混合物の状態の酸素が用いられ、この場合窒素のような不活性ガスが混合される。空気を用いることもしばしば有利である。

オルガノシラン、水を発生しながら燃焼するガスおよび酸素含有ガスは、既にバーナーの 1 部となつている装置部分でしばしば混合される。

このオルガノシランガス混合物は蒸発器 (図示せず) から加熱された管によつて供給されるが、その管の最後の部分が図示されている。オルガノシランと他のガスと例えば空気との混合物はバーナー 1 内に導入される。バーナー 1 は燃焼室 2 に通じる円錐状入口 5 を備えている。この入口の内径は約 50 mm である。バーナーオリフィスは内径 $0.2 \sim 2 \text{ mm}$ の環状掃気ノズル 3 によつて取巻かれており、このノズルを通して追加の空気がオリフィスに吹込まれる。バーナーの下方には燃焼室 2 があり、この室内で二酸化ケイ素が生成する。オルガノシランが高分散性ケイ酸に変化する反応によつて生じる多量の熱は間接強制冷却により排除される。そのために燃焼室は冷却ジャケット 4 によつて取巻かれており、外部から例えば空気によるかまたは被覆冷却により燃焼室を冷却することができる。個々のガス成分の容量比は決定的な意味を有さない。酸素は、ドイツ特許公告第 900339 号による方法と同様に、本発明における方法においても少くとも 5 重量% 過剰に用いられる。一般に、 $10 \sim 50$ 重量% の過剰が適当である。酸素含有混合ガスの $5 \sim 15$ 重量%、望ましくは 10

5

重量%過剰量が、反応室において吸気口を中心に向つて圍繞している環状掃気ノズルによつて更に別に供給される。燃焼によつて水を生ずるガスに対するオルガノシランのモル比は一般には、1:0~1:12、望ましくは1:3~1:45までの範囲に在る。

本発生によつて製造された二酸化ケイ素は一般に、1ミクロン以下の程度および少くとも $5\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{ m}^2/\text{g}$ までの表面積を有する。これは、有極性および無極性液体の濃厚化用ならびに特にオルガノポリシロキサンエラストマー用の凝縮充填剤としてとりわけ適している。このオルガノポリシロキサンエラストマーとしては、加熱するとペルオキシド結合によつて架橋し得る物質からなるもの、室温において架橋し得る云々ゆる1成分系又は云々ゆる2成分系から成るもの、又は脂肪族系多重結合にSiと結合した水素が付加することによつて架橋し得る物質から成るものが問題になる。

実施例 1

1.5 kg/cm² (ゲージ) の圧力を有する膜板ピストンポンプによつて、メチルシラン 2.8 kg/時間を蒸発装置中に送入する。蒸発装置は加熱面とも呼ばれる発熱面を有しており、これは 0.5 kg/cm² (ゲージ) の水蒸気によつて熱せられる 0.5 m² の広さを有している。水蒸気流は蒸発装置中のメチルトリクロロシランの蒸気圧により操縦される制御器 (サムソン制御器) によつて、液状オルガノシランの一定の液面高さおよびメチルトリクロロシランの 0.5 kg/cm² (ゲージ) の圧が常に保持されるように調節される。温度は約 78°C になる。

蒸発装置とバーナーとの間の管路は、0.5 kg/cm² (ゲージ) の水蒸気が中を流れる被覆によつて、熱せられ、更に温度が保持されるように、制御器を備えている。

バーナーにおいては、メチルトリクロロシラン 2.8 kg/時が、水素 1.5 Nm³/時および空気 10.5 Nm³/時と混合され、円錐状吸気口を通つて燃焼室に供給される。バーナーノズルは鋭角の縁を有する薄壁から成つている。この内径は 5.0 mm である。

バーナーノズルに向けて空気流 8 Nm³/時がバーナーノズルを圍繞する 0.5 mm の薄い幅の環状掃気ノズルから供給される。

6

6.0 cm の直径と 35.0 cm の長さを有する反応室は 5 cm の間隔において、固定された被覆によつて圍繞されている。この間隙を通つて、20°C の空気が 200 m³/時吸収される。

1ミクロン以下の粒度および、BET法で測定すると、207 m²/g の表面積を有し実質的に炭素を含有せず透明度の高い二酸化ケイ素が得られる。

実施例 2

1.5 Nm³/時の水素の代りに、1.2 Nm³/時のプロパン、および 10.5 Nm³/時の空気の代りに 12.5 Nm³/時の空気をバーナー中で、メチルトリクロロシラン 2.8 kg/時と混合すること、およびバーナーノズルの内径が 5.0 mm ではなく 2.70 mm であること以外は、実施例 1 で記述した方法をくり返した。

1ミクロン以下の粒度および 196 m²/g の表面積 (BET法で測定) をする実質的に炭素を含有しない二酸化ケイ素が得られた。

20 実施例 3

2.8 kg/時のメチルトリクロロシランの代りに 3.0 kg/時のジメチルジクロロシラン、1.5 Nm³ の水素の代りに 1.2 Nm³/時のプロパン。および 10.5 Nm³/時の代りに 12.5 Nm³/時の空気を、ガス状ジメチルジクロロシランとバーナー中で混合すること、ならびにバーナーノズルの内径が 5.0 mm でなくて 7.0 mm であること以外は実施例 1 で述べた方法をくり返す。

1ミクロン以下の粒度および 189 m²/g の表面積 (BET法で測定) を有する実質的に炭素を含有しない二酸化ケイ素が得られる。

実施例 4

3.0 kg/時のジメチルジクロロシランの代りに 15.5 kg/時のメチルトリクロロシランと 10 kg/時のテトラメチルシランの混合物を用いること、および 12.5 Nm³/時の代りに 14.0 Nm³/時の空気をバーナー中でオルガノシランの混合物と混合すること以外は、実施例 3 で述べた方法をくり返す。

1ミクロン以下の粒度および 123 m²/g の表面積 (BET法で測定) を有する実質的に炭素を含有しない二酸化ケイ素が得られる。

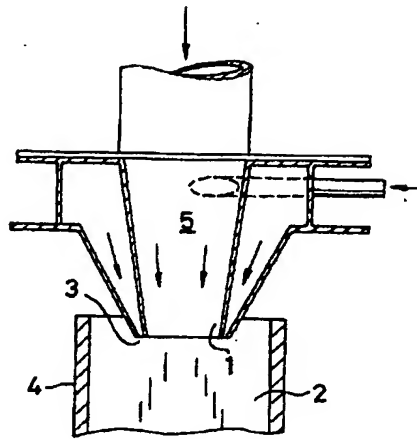
図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を実施する装置の部分断面

7
正面図であり、第2図はその平面図である。
図中符号、1……バーナー、2……燃焼室、3

8
……ノズル、4……冷却ジャケット、5……円錐
状入口。

第1図



第2図

